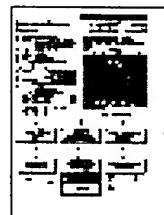


The Delphion Integrated ViewBuy Now: PDF | [File History](#) | [Other choices](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#) View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#) [Email this to a friend](#)**>Title:** **JP06329916A2: ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION**

[Derwent Title]



View Image

1 page

Country: JP Japan**Kind:** A (See also: [JP03020382B2](#))**Inventor:** SATO SHINICHI; MATSUDA TAKASHI; FUKUDA KENICHI; FUJIKI HIRONAO; MICHIMATA KAORU;**Assignee:** SHIN ETSU CHEM CO LTD[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)**Published / Filed:** 1994-11-29 / 1993-05-24**Application Number:** JP1993000121497**IPC Code:** IPC-7: C08L 83/07; C08L 83/05; C08L 83/08;**Priority Number:** 1993-05-24 JP1993000121497**Abstract:** PURPOSE: To provide an organopolysiloxane composition which, through an addition reaction, gives a cured silicone rubber having good rubbery properties and excellent adherence to substrates including glass, aluminum, iron, epoxy resin, etc.CONSTITUTION: The composition comprises an organopolysiloxane having, per molecule, at least two monovalent hydrocarbon groups each having an Si-bonded aliphatic unsaturated bond; an organohydrogenpolysiloxane having at least two Si-bonded hydrogen atoms per molecule; a cyclic fluorinated organosiloxane represented by the formula (wherein R1 is a monovalent hydrocarbon group having an aliphatic unsaturated bond, R2, R3, and R6 each is a monovalent hydrocarbon group, R4 and R5 each is a divalent hydrocarbon group containing no aliphatic unsaturated bonds, Rf is a monovalent perfluoroalkyl or a monovalent perfluoroalkyl ether group, and $m \geq 1$ and $n \geq 1$, provided that $3 \leq m+n \leq 6$); and a platinum-group metal catalyst.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

INPADOC

Legal Status:

[Family](#)**Other Abstract**

Info:

[Buy Now: Family Legal Status Report](#)[Show 2 known family members](#)[DERABS C95-049020 DERC95-049020](#)

Nominate this for the Gallery...



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329916

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 83/07	L R N			
83/05	L R P			
83/08	L R Q			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全8頁)

(21) 出願番号	特願平5-121497	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)5月24日	(72) 発明者	佐藤 伸一 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料 技術研究所内
		(72) 発明者	松田 高至 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料 技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 山本 寛一 (外1名)
			最終頁に続く

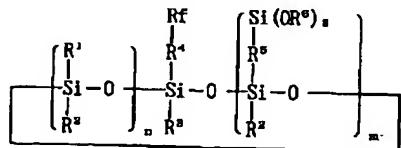
(54) 【発明の名称】 オルガノポリシロキサン組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 ゴム物性が良好で、ガラス、アルミニウム、鉄、エポキシ樹脂などの被着剤に対して優れた接着性を有する、付加反応型のシリコーンゴム硬化物を与えるオルガノポリシロキサン組成物を提供する。

【構成】 (A) 1分子中にけい素原子に結合した脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、(B) 1分子中にけい素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、(C)

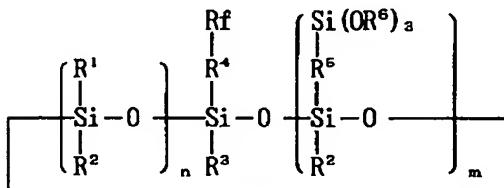
フルオロアルキルエーテル基であり、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ で $m + n = 3 \sim 6$ で示される環状の含フッ素オルガノシロキサン、(D) 白金族金属系触媒、とかなるオルガノポリシロキサン組成物。



(このR¹は脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基、R²、R³及びR⁶は一価炭化水素基、R⁴及びR⁵は脂肪族不飽和結合を有しない二価炭化水素基であり、Rfは一価バーフルオロアルキル基または一価バ-

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 1分子中にけい素原子に結合した脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、(B) 1分子中にけい素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジエンポリシロキサン、(C) 一般式【化1】

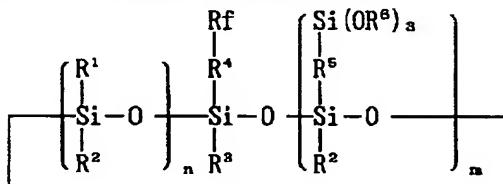


(このR¹は脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基、R²、R³及びR⁶はそれぞれ同一または異種の非置換又は置換一価炭化水素基、R⁴及びR⁵はそれぞれ同一または異種の脂肪族不飽和結合を有しない非置換又は置換二価炭化水素基であり、R^fは一価バーフルオロアルキル基または一価バーフルオロアルキルエーテル基であり、m、nはm≥1、n≥1でm+n=3~6を満たす整数)で示される環状の含フッ素オルガノシロキサン、(D) 白金族金属系触媒、とかなることを特徴とするオルガノポリシロキサン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はオルガノポリシロキサン組成物、特に各種材料に対する接着性及び密着性に優



..... (I)

(このR¹は脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基、R²、R³およびR⁶はそれぞれ同一または異種の非置換又は置換の一価炭化水素基、R⁴およびR⁵はそれぞれ同一または異種の脂肪族不飽和基を有しない非置換または置換の二価炭化水素基、R^fは一価バーフルオロアルキル基または一価バーフルオロアルキルエーテル基、m、nはm≥1、n≥1でm+n=3~6の整数)で示される環状の含フッ素オルガノシロキサン、(D) 白金族金属系触媒、とかなることを特徴とするものである。

【0005】すなわち、本発明者らは各種材料に対する接着性および密着性の優れたシリコーンゴム硬化物を与えるオルガノポリシロキサン組成物を開発すべく種々検討した結果、上記した(A)、(B)、(D)成分からなる公知の付加反応型オルガノポリシロキサン組成物に、上記した一般式(I)で示される環状の含フッ素オルガノシロキサンを添加すると、この(C)成分として

*れた硬化物を与えるので、接着剤、シーリング材、バッキン等に好適とされるオルガノポリシロキサン組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】シリコーンゴムは耐熱性、電気絶縁性、耐候性などの諸特性が優れていることから工業的に各種分野で広く使用されているが、このシリコーンゴムは離型性も優れているために接着剤として使用することができず、各種基材に接着させるためには接着性を付加する添加剤を用いることが必要とされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そのため、このシリコーンゴムを他の材料に接着するためには各種の接着性付与剤の使用が行なわれているのであるが、これらはシリコーン材でないためにこれを用いて接着したシリコーンゴムはその物性が劣るものとなるので、これについてはシリコーン系の接着剤の提供が求められている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような課題を解決したオルガノポリシロキサン組成物に関するものであり、これは(A) 1分子中にけい素原子に結合した脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、(B) 1分子中にけい素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジエンポリシロキサン、(C) 一般式【化2】

の含フッ素オルガノシロキサンが接着性付与剤として作用して、ガラス、アルミニウム、鉄、エポキシ樹脂などの各種基材に対する接着性の優れたシリコーンゴム硬化物を与えるオルガノポリシロキサン組成物の得られることを見出として本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

【0006】本発明はオルガノポリシロキサン組成物に関するものであり、これは前記したように(A) 1分子中にけい素原子に結合した脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、(B) 1分子中にけい素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジエンポリシロキサン、(C) 一般式(I)で示される環状の含フッ素オルガノポリシロキサン、(D) 白金族金属系触媒、とかなることを特徴とするものであるが、このものはこの(A)、(B)および(D)成分からなるものが付加反応型のオルガノポリシロキサン組成物となるも

ので、この(C)成分が組成物から作られるシリコーンゴム硬化物に対して接着性付与剤として作用するので、このものは各種材料に対する接着性および密着性の優れたシリコーンゴム硬化物を与えるという有利性をもつものになる。

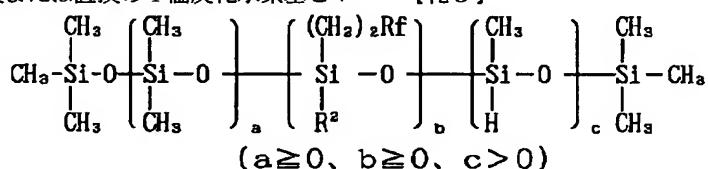
【0007】本発明のオルガノポリシロキサン組成物は上記した(A)、(B)、(C)および(D)成分からなるものとされる。この(A)成分としてのオルガノポリシロキサンは1分子中にけい素原子に結合した脂肪族不飽和を有する一価炭化水素基を少なくとも2個有するものとされるが、これは平均組成式 $R_aSiO_{4-a/2}$ （ここにRは非置換または置換の一価炭化水素基で、その0.01～5モル%が脂肪族不飽和基、aは1.98～2.01の正数）で示されるもので、このR基はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、2-フェニルエチル基などのアラルキル基、およびこれらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などから選択される非置換または置換の一価炭化水素基と*

*されるものである。

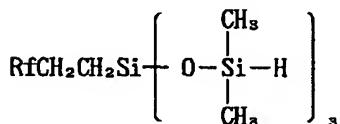
【0008】しかし、このものは1分子中にけい素原子に結合した脂肪族不飽和基を有する一価炭化水素基、例えばビニル基、アリル基、3-メタクリロキシプロピル基などを少なくとも2個有するものとすることが必要とされるが、この脂肪族不飽和基が0.01モル%未満では成形品が良好に硬化せず、それが5モル%を越えると硬化後のシリコーンゴム成形品に良好な耐熱性が望めなくなるし、これが脆くなつてゴム弾性の少ない成形品となるので、これは0.01～5モル%のものとすることがよい。なお、このオルガノポリシロキサンは25°Cにおける粘度が25～500,000csの範囲、好ましくは1,000～100,000csの範囲のものとすることがよいことから、これは平均重合度が10～2,000のものとする必要がある。

【0009】また、この組成物を構成する(B)成分としてのオルガノハイドロジエンポリシロキサンはこの組成物において架橋剤として作用するものであり、これは1分子中にけい素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するものとすることが必要とされるが、これには下記の式

【化3】

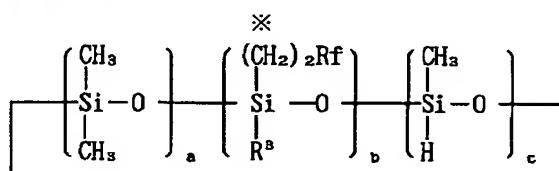


【化4】



※【化5】

30



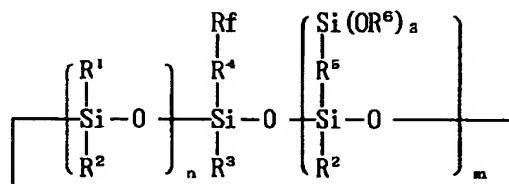
（ここにR³、R²、Rfは前記の同様のもの、a ≥ 0, b ≥ 0, c > 0）で示されるものが好適なものとされる。

【0010】この(B)成分の配合量は上記した(A)成分中の脂肪族不飽和基1モルに対してけい素原子に結合した水素原子（≡SiH）が0.5モル未満ではこの組成物が硬化せず、液状のままの場合があり、5モルより多いとこの組成物の硬化時に発泡したり、硬化物が圧縮永久歪の悪いものとなるので、これは0.5～5.0モルの範囲、好ましくは0.5～3モルの範囲となるようにすることがよい。

【0011】つぎに、この組成物を構成する(C)成分

40 としての含フッ素オルガノシロキサンはこの組成物から作られたシリコーンゴム硬化物に対して接着性付与剤として作用するものであるが、これは下記の一般式(I)

【化6】



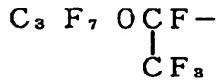
で示されるものとされる。

【0012】この式中のR¹はビニル基、アリル基、ブ

チニル基、スチリル基などの脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基、R²、R³およびR^fはそれぞれ同一または異種のメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基、シクロベンチル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基などのアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基などのアラルキル基、またはこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などから選択される非置換または置換の一価炭化水素基、R⁴、R⁵はそれぞれ同一または異種のエチレン基、プロピレン基、ブチレン基などのアルキレン基、フェニレン基、トリレン基などのアリーレン基などの二価炭化水素基である。

【0013】また、このR^fは一価バーフルオロアルキル基または一価バーフルオロアルキルエーテル基で、これにはC₄F₉-、C₆F₁₃-、C₈F₁₇-、C₁₀F₂₁、

【化7】



【化8】



【化9】



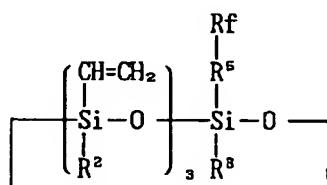
【化10】



が例示される。

【0014】この(C)成分としての含フッ素オルガノシロキサンは均一な硬化物を与えるために上記した(A)成分と相溶するものとすることがよいが、この含フッ素オルガノシロキサンは例えば式

【化11】



(R²、R³、R^fは前記に同じ)で示される分子内にビニル基を3個有するシクロテトラシロキサンとトリアルコキシランとを触媒の存在下で付加反応させることにより合成することができる。この反応は60~150°C、

好ましくは80~120°Cで行なわせればよく、この触媒としては周期律表第VIII族元素またはその化合物、例えば、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸とオレフィンとのコンプレックス、白金黒またはパラジウムなどをアルミナ、シリカ、カーボンなどの担体に担持させたもの、ロジウム-オレフィンコンプレックス、クロロトリス(トリフェニルfosfin)ロジウム(ウイルキンソン触媒)などがあげられるが、これらのコンプレックスはアルコール系、ケトン系、エーテル系、炭化水素系の溶剤に溶解したものとすることが好ましい。

【0015】なお、この(C)成分としての含フッ素オルガノシロキサンの配合量は(A)成分としてのオルガノボリシロキサン100重量部に対して0.01重量部未満ではこの組成物から作られるシリコーンゴム硬化物に対する接着力付与効果が不十分となり、30重量部より多くすると得られるシリコーンゴム硬化物が耐熱性、圧縮永久歪などの劣るものとなるので、0.01~30重量部の範囲、好ましくは0.05~15重量部の範囲とすることがよい。

【0016】さらにこの組成物を構成する(D)成分としての白金族金属系触媒は硬化触媒として作動するもので、これには例えば白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、エーテル、アルデヒド、エチレン等のオレフィン、ビニルシラン、ビニルシロキサンなどのコンプレックス、アルミナ、シリカ、アスペスト等の各種担体に白金粉末を担持させたものなどが挙げられるが、この添加量は、第1成分としてのオルガノボリシロキサン100重量部に対して白金量として1~500ppm、特には5~20ppmの範囲とすればよい。

【0017】本発明のオルガノボリシロキサン組成物は上記した(A)、(B)、(C)および(D)成分の所定量を均一に混練することによって得ることができるが、これには任意成分として煙霧質シリカ、沈降性シリカ、カーボン粉末、二酸化チタン、酸化アルミニウム、石英粉末、タルク、セリサイト、ペントナイト等の補強剤、アスペスト、ガラス繊維、有機繊維等の繊維質充填剤、ジフェニルシランジオール、低重合度の分子鎖末端水酸基封鎖ジメチルボリヒロキサン、ヘキサメチルジシラザン等の分散剤、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化セリウム、オクチル酸鉄等の耐熱性向上剤、顔料などをシリコーンゴムに通常使用されている各種添加剤を加えることもできるが、これら任意成分の添加量は本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすればよい。

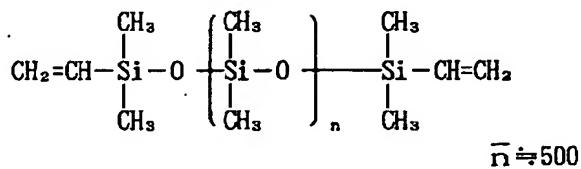
【0018】このようにして得られた本発明のオルガノボリシロキサン組成物は、これを常圧または加圧下で100~200°Cで30秒~1時間加熱すると硬化し、各種特性の優れたゴム弹性体を与えるし、この弹性体はガラス、アルミニウム、鉄、エポキシ樹脂などの各種被着体に対してすぐれた接着性、密着性を示すので、このものは接着剤、シーリング材、パッキンなどに好適とされるとい

う有用性を示すことが確認された。

【0019】

【実施例】つぎに本発明の実施例、比較例を示すが、例中の部を重量部を示したものであり、粘度は25°Cでの測定を示したものである。

*

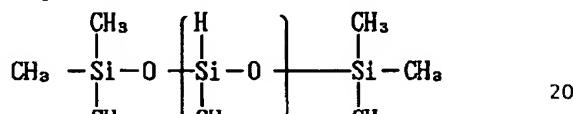


$\bar{n} \approx 500$

で示されるジメチルポリシロキサン 100部とヘキサメチルジシラザンで表面処理された非表面積が $300\text{m}^2/\text{g}$ の霧煙質シリカ15部とを 150°Cで2時間ニーダーで混練してベース部材を作製した。

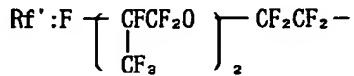
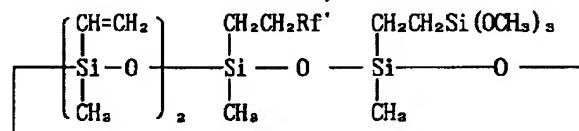
【0020】ついで、このベース部材100gに式

【化13】



20

※



	実施例 1	比較例 1
	組成物 I	組成物 II
硬さ (JIS-A)	28	27
伸び (%)	340	360
引張強さ (kgf/cm ²)	30	31

【表2】

で示される含フッ素オルガノポリシロキサン0.5gを加え、混合して本発明のオルガノポリシロキサン組成物I (実施例1)を作ると共に、上記における含フッ素オルガノポリシロキサンを添加しないほかは上記と同様の成分でオルガノポリシロキサン組成物II (比較例1)を作った。

【0021】つぎにこの組成物I、IIを温度 150°C、圧力 100kg/cm²の条件下に10分間プレスして厚さ 2 mmのシートを作成したのち、さらに 150°Cで1時間加熱処理

40

し、この加熱処理後のシートのゴム物性をJIS-K6301に準じてしらべたところ、表1に示したとおりの結果が得られ、さらにこれから剪断接着力試験用サンプルを作成し、このもののガラス、アルミニウム、鉄、エポキシ樹脂に対する剪断接着力を測定したところ、表2に示したような結果が得られたので、本発明のオルガノポリシロキサン組成物からなる硬化物は良好なゴム物性を有するうえに、各種非着剤に対して優れた接着性を有することが確認された。

【0022】

【表1】

50

* 実施例1、比較例1

分子鎖両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖された、

粘度が30,200cSの式

【化12】

$\bar{n} \approx 500$

※で示されるオルガノハイドロジエンポリシロキサン1.3

g. カーボンブラック0.2g、塩化白金酸の $[\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]$ 変性触媒のトルエン溶液 (白金濃度 1.0%) 0.1g、エチニルシクロヘキサンオール50%トルエン溶液0.4gおよび式

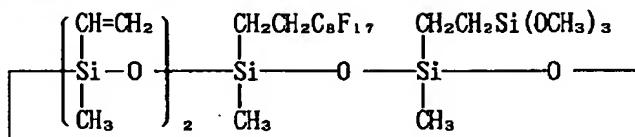
【化14】

で示されるオルガノハイドロジエンポリシロキサン1.3

被着材	実施例1		比較例1	
	組成物I		組成物II	
	①	②	①	②
ガラス	17.5	100	4.3	0
アルミニウム	19.0	100	3.2	0
鉄	16.3	100	2.5	0
エポキシ樹脂	15.7	100	2.4	0

①剪断接着力 (kgf/cm²) ②凝集破壊率 (%)

*



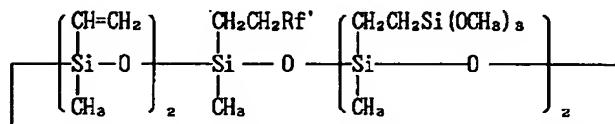
で示されたものとしたほかは実施例1と同様に処理して
オルガノポリシロキサン組成物 III (実施例2) を作成
し、このもののゴム物性、剪断接着力を実施例1と同様
の方法で測定したところ、表3、表4に示したとおりの
結果が得られたので、この組成物は良好なゴム物性と、
各種被着材に対して優れた接着性を有するものであるこ
とが確認された。

【0024】

【表3】

	組成物III
硬さ (JIS-A)	29
伸び (%)	300
引張強さ (kgf/cm ²)	32

【表4】

①剪断接着力 (kgf/cm²)

②凝集破壊率 (%)

【0025】実施例3

実施例1における含フッ素オルガノポリシロキサンを式
【化15】

で示されたものとしたほかは実施例1と同様に処理して
オルガノポリシロキサン組成物 IV (実施例3) を作成
し、このもののゴム物性、剪断接着力を実施例1と同様
の方法で測定したところ、表5、表6に示したとおりの
結果が得られたので、この組成物は良好なゴム物性と、
各種被着材に対して優れた接着性を有するものであるこ
とが確認された。

【0026】

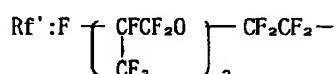
【表5】

【表6】

* 【0023】実施例2

実施例1における含フッ素オルガノポリシロキサンを式
【化15】

	組成物VI
硬さ (JIS-A)	31
伸び (%)	310
引張強さ (kgf/cm ²)	30

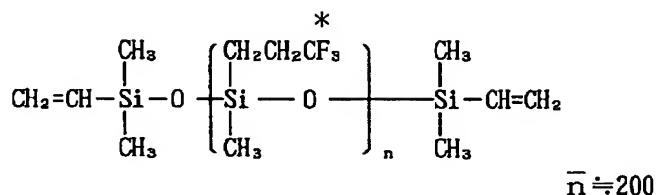


被着材	組成物VI	
	①	②
ガラス	15.3	100
アルミニウム	16.2	100
鉄	14.6	100
エポキシ樹脂	14.7	100

①剪断接着力 (kgf/cm²)

10

② 破壞率 (%)



で示されるトリフルオロプロビルメチルポリシロキサン

100部と比表面積300m²/gの煙霧質シリカ15部とを150°Cで2時間、ニーダで混練してベース部材を作り、このベース部材100gに実施例1で使用したオルガノハイドロジエンポリシロキサン3.0g、塩化白金酸の[CH₂=CHSi(CH₃)₂]₂-O変性触媒のトルエン溶液(白金濃度1.0%)0.1g、エチルシクロヘキサノール50%トルエン溶液0.4g⁶および実施例1で使用したものの同様の含フッ素オルガノポリシロキサン1.0gを加え、混合してオルガノポリシロキサン組成物V(実施例4)を作成すると共に、この含フッ素オルガノポリシロキサンを添加しないほかは上記の同様の成分でオルガノポリシロキサン組成物VI(比較例2)を作成した。

【0028】ついで、これらの組成物V、VIのゴム物性および剪断接着力を実施例1と同じ方法で測定したところ、表7、表8に示したとおりの結果が得られたので、本発明のオルガノポリシロキサン組成物は比較例のものに比べて、良好なゴム物性を有するし、各種被着材に対して優れた接着性を有することが確認された。

[0029]

[表7]

	実施例4	比較例2
	組成物V	組成物VI
硬さ(JIS-A)	36	35
伸び(%)	210	200
引張強さ(kgf/cm ²)	26	27

【表8】

被着材	実施例4		比較例2	
	組成物V		組成物VI	
	①	②	①	②
ガラス	13.2	100	4.8	0
アルミニウム	11.5	100	3.8	0
鉄	12.1	100	5.2	10
エボキシ樹脂	9.8	90	2.9	0

①剪断接着力 (kgf/cm²) ②凝集破壞率 (%)

[0030]

【発明の効果】本発明はオルガノポリシロキサン組成物に関するものであり、これは前記したように（A）1分子中にけい素原子に結合した脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、（B）1分子中にけい素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するハイドロジェンポリシロキサン、（C）一般式（I）で示される環状の含フッ素オルガノポリシロキサン、（D）白金族金属系触媒、とかなることを特徴とするものであるが、このものはゴム物性が良好で、ガラス、アルミニウム、鉄、エポキシ樹脂などの被着材に対して優れた接着性をもつシリコーンゴム硬化物を与えるので、接着材、シーリング材、バッキンなどとして有用とされるという有利性をもつものである。

フロントページの続き

(72)発明者 福田 健一
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 藤木 弘直
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 道又薰
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内